

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-016845
 (43)Date of publication of application : 28.01.1984

(51)Int.CI. C07C 43/04
 C07C 41/09
 // B01J 21/04

(21)Application number : 57-124172 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
 MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 16.07.1982 (72)Inventor : IMAYOSHI SHINKICHI
 KAJITA TOSHIO
 IGARASHI TAKESHI
 MASUKO TETSUO
 GOTO KUNIO

(54) PREPARATION OF DIMETHYL ETHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare dimethyl ether in an improve conversion, in high selectivity, by the dehydration reaction of methanol using an alumina catalyst having increased pore volume and containing iron (III) oxide.

CONSTITUTION: Dimethyl ether is prepared by the dehydration reaction of methanol at 270W400°C and 2W20kg/cm²G pressure at a space velocity of 1,000W 4,000hr⁻¹ using an alumina catalyst containing ≤0.5wt%, preferably ≤0.1wt% of iron (III) oxide, and having a specific surface area of 180W220m²/g, preferably 180W200m²/g, a pore volume of 0.58W0.75ml/g, preferably 0.60W0.75ml/g, an average pore radius of 500W1,000nm, preferably 600W750nm, and the mode of pore radius of 650W1,000nm, preferably 750W900nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59-16845

⑯ Int. Cl.³
 C 07 C 43/04
 41/09
 // B 01 J 21/04

識別記号
 行内整理番号
 7419-4H
 7419-4H
 7202-4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)1月28日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ ジメチルエーテルの製造方法

⑰ 特 願 昭57-124172
 ⑰ 出 願 昭57(1982)7月16日
 ⑰ 発明者 今吉晋吉
 新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯
 化学株式会社新潟工業所内
 ⑰ 発明者 梶田敏夫
 新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯
 化学株式会社新潟工業所内
 ⑰ 発明者 五十嵐猛
 新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯

化学株式会社新潟工業所内

⑰ 発明者 増子哲夫
 新発田市中央町5-5-30
 ⑰ 発明者 後藤邦男
 新潟県北蒲原郡中条町大字関沢
 104-3
 ⑰ 出願人 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5
 番2号
 ⑰ 出願人 水澤化学工業株式会社
 大阪市東区今橋二丁目22

明細書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化鉄(IV)含有量0.5wt%以下、表面積180~220m²/g、細孔容積0.58~0.75m³/g、平均細孔半径 $\frac{50}{100}$ nmのアルミナ触媒存在下、メタノールの脱水反応を行なうことを特徴とするジメチルエーテルの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノールの脱水反応により、ジメチルエーテルを製造する方法に関する。

メタノールをアルミナ触媒存在下、脱水反応させてジメチルエーテルを製造する方法はよく知られている。しかし通常の市販アルミナ触媒を用いて、ジメチルエーテルを製造するときは、たとえば、反応温度530°C、反応圧力1.0kg/cm²G、空間速度2000hr⁻¹の条件下でメタ

ノール転化率69.1%、ジメチルエーテルの選択率99.1%という結果を得ることができる。この成績は工業的には、メタノール転化率が低い点で不満であり、転化率を上げようとすると、分解反応が促進され、分解ガスが発生し、選択率が低下するという欠点を有する。本発明者は、より高い転化率で高選択率を確保できる触媒について検討した結果、触媒の細孔容積を高めることによって、かかる目的を達成し得ることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は酸化鉄(IV)含有量0.5wt%以下、表面積180~220m²/g、細孔容積0.58~0.75m³/g、平均細孔半径 $\frac{50}{100}$ nmのアルミナ触媒存在下メタノールの脱水反応を行なつてジメチルエーテルを製造する方法である。

本発明触媒は酸化鉄(IV)含有量が0.5wt%以下、好ましくは0.1%以下でなければならない。これは通常のアルミナヒドロゲル微粒子をハイドロサルファイトで処理することにより

除くことが出来る。又表面積は 180 ~ 220 m^2/g 、好ましくは 180 ~ 200 m^2/g 、細孔容積 0.58 ~ 0.75 ml/g 、好ましくは 0.60 ~ 0.75 ml/g 、平均細孔半径 50 nm 、好ましくは 0 ~ 100 nm 、好ましくは 600 ~ 750 nm 、最細孔半径 650 ~ 1000 nm 、好ましくは 750 ~ 900 nm であることが必要で、かかる範囲内においてすぐれた転化率及び選択性でメタノールの脱水反応によりジメチルエーテルを製造することが出来る。

本発明アルミナ触媒を製造するには、通常のアルミナヒドロゲル微粒子を 0.5 ~ 5% のハイドロサルファイトで脱酸化鉄処理をしたのち水洗乾燥し、転動造粒機（マルメライザー）で 180 ~ 400 rpm の条件下、造粒成形したのち、400 ~ 500 °C で焼成するのが好ましい。

本発明においてメタノールを脱水反応させてジメチルエーテルを製造するには、反応温度 250 ~ 450 °C、好ましくは 270 ~ 400 °C、反応圧力常圧 ~ 30 kg/cm²G、好ましくは 2 ~

触媒（ネオビード GB-45）を得た。この触媒を管径 21 mm 、SUS 316 製の反応管に充填し、反応圧力 10 kg/cm²G の固定条件下反応温度、空間速度を種々に変化させ、メタノールの脱水反応を行なわせたところ、第 1 表の如き結果を得た。

20 kg/cm²G、空間速度 500 ~ 8000 hr⁻¹、好ましくは 1000 ~ 4000 hr⁻¹ の条件下メタノールを触媒と接触させれば良い。

本発明によれば、メタノール転化率 80% 以上、ジメチルエーテル選択性 96% 以上、分解ガス発生率 1% 以下でメタノールよりジメチルエーテルを製造することができる。

実施例 1

通常の方法で製造されたアルミナヒドロゲル球状微粒子 200 g に 1.5% ハイドロサルファイトをヒドロゲルが浸漬する迄加え、50 °C で 5 時間処理し、水洗を充分に行なつたのち乾燥し、転動造粒機（マルメライザー）で 180 ~ 400 rpm の条件下、造粒成形した。成形されたアルミナ粒を 400 ~ 500 °C で焼成したところ、酸化鉄(IV) (Fe₂O₃) 含量 0.01%、表面積 183 m^2/g 、細孔容積 0.62 ml/g 、平均細孔半径 657 nm、最細孔半径 850 nm、平均触媒半径 4.5 mm の性状を有する

第 1 表

空間速度 (hr ⁻¹)	反応温度 (°C)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択性 (%)	分解ガス発生率 (%)
1000	250	49.1	99.2	0.14
	290	85.1	98.5	0.35
	330	89.2	99.4	0.58
	370	85.5	97.7	0.77
	390	85.1	96.4	1.69
2000	250	40.0	99.8	0.11
	290	83.4	98.9	0.23
	330	87.8	99.7	0.28
	370	84.9	96.5	0.63
	390	85.6	95.4	1.41
3000	250	30.2	100.0	0.10
	290	63.8	98.2	0.17
	330	82.6	99.7	0.27
	370	85.6	99.6	0.47
	390	85.2	96.5	0.83
4000	250	29.0	99.3	0.08
	290	58.0	99.8	0.20
	330	79.0	98.9	0.25
	370	84.9	97.4	0.39
	390	85.3	95.6	0.68

実施例-2

実施例-1と同様、アルミナヒドロゲル球状微粒子200gに1.0%ハイドロサルファイトをヒドロゲルが充分に浸漬する迄加え、50°Cで5時間、脱酸化鉄側処理を行ない水洗、乾燥し、転動造粒機(マルメライザー)で平均粒径が5.5mmになるように造粒成型し焼成した。得られた触媒は酸化鉄側含重量0.009%、表面積19.6m²/g、細孔容積0.60ml/g、平均細孔半径6.12nm、最頻細孔半径7.60nm、平均粒径5mmの性状を有する触媒(ネオビード-GB-50)を得た。この触媒を実施例-1と同様の条件下、メタノールと接触せしめ、脱水反応を行なわせたところ、第2表の如き結果を得た。

第2表

空塔速度 (hr ⁻¹)	反応温度 (°C)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率(%)	分解ガス発生率 (%)
1000	250	41.1	100.0	0.11
	290	85.4	97.5	0.35
	330	90.6	99.2	0.46
	370	84.4	96.1	0.76
	390	89.0	95.2	1.42
2000	250	38.2	99.9	0.07
	290	73.1	98.6	0.25
	330	86.6	98.0	0.31
	370	88.0	94.7	0.64
	390	85.3	93.0	1.29
3000	250	29.4	100.0	0.11
	290	56.9	98.4	0.18
	330	81.9	97.9	0.20
	370	85.1	95.6	0.41
	390	85.3	95.0	0.83
4000	250	26.7	98.8	0.09
	290	53.7	99.1	0.18
	330	75.4	97.2	0.28
	370	83.4	94.8	0.48
	390	85.7	94.3	0.79

実施例-3

実施例-1により得られた触媒(ネオビード-GB-45)を実装置に充填して実装置における反応成績を求め、実験装置での反応成績と比較した。又、実装置における従来触媒(ネオビード-C-5)との比較を第3表に示した。

触媒 種類	反応圧力 (kg/cm ² G)	空塔速度 (hr ⁻¹)	メタノール転化率(%)		メタノール転化率(%)	ジメチルエーテル選択率(%)	分解ガス発生率(%)
			10	10			
実 験 装 置	2000	2000	99.0	99.0	99.0	97.4	0.52
	290	330	98.9	99.7	96.5	99.6	0.39
	370	370	98.9	99.7	97.4	97.8	0.29
GB-45	83.4	87.8	84.9	85.6	84.9	84.9	0.29
	98.9	99.7	96.5	99.6	97.4	97.8	0.29
	0.23	0.28	0.63	0.47	0.39	0.52	0.29
ネ オ ビ ド -C-5	81.8	85.1	83.5	83.9	83.1	83.1	0.29
	99.5	98.7	97.4	99.5	97.8	97.8	0.29
	0.30	0.29	0.69	0.61	0.52	0.52	0.29
実 験 装 置	47.1	72.6	81.8	78.4	71.2	71.2	0.29
	99.4	98.9	91.1	92.6	89.3	89.3	0.29
	0.40	0.63	1.44	1.29	1.22	1.22	0.29
従来触媒							

こゝでネオビードC-5触媒の性状は Fe_2O_3 含量り、5.7 wt%、表面積 $175 m^2/g$ 、細孔容積 $0.45 mL/g$ 、平均細孔容積 $4.7 nm$ 、最頻細孔半径 $4.5 nm$ である。



特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長野和吉

水澤化学工業株式会社

代表者 竹田修

Best Available Copy